



(2000 円)

特 許 願
(特許法第 86 条に於て規定される特許出願)

昭和 48 年 5 月 8 日

特許庁長官 三 宅 幸 次 殿

1. 発明の名称 ポリウレタンフォーム成型品の製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の概 要

3. 発明者

住 所 神奈川県横浜市長子区新横浜 1-30-8

氏 名 野 田 賢

4. 特許出願人

住 所 神奈川県横浜市長子区新横浜 1-30-8

氏 名 日本発条株式会社

代表者 野 田 賢 5. 8

明 細 書

発明の名称

ポリウレタンフォーム成型品の製法

特許請求の範囲

1. ポリヒドロキシ化合物と有機ポリイソシアネートとを、発泡剤、触媒その他フォーム化助剤の存在の下でワン・ショット法で反応させてポリウレタンフォームを製造するに当り、原料ポリイソシアネートの 1~40% をマスキングしたものを使用してポリウレタンフォームを製造し、次にこのフォームを所望形状に保持してそのマスキングしたイソシアネート基の熱解離温度またはそれ以上の温度で物理的に伸縮、屈曲加工すると同時に熱解離した遊離のイソシアネート基を環化反応させ固定することを特徴とする、ポリウレタンフォーム成型品の製法。
2. ポリヒドロキシ化合物を遊離の有機ポリイソシアネートと反応させて末端に遊離の NCO 基を有するプレポリマーを得、使用した全ポ

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-2060

④ 公開日 昭 50.(1975) 1.10

② 特願昭 48-50274

③ 出願日 昭 48.(1973) 5. 8

審査請求 未請求 (全 6 頁)

序内整理番号

⑤ 日本分類

6681 37

25(5)H501.1

7009 45

26(5)Q 12

6474 45

26(5)G 112

リイソシアネートの 1~40% に相当する該プレポリマーの末端 NCO 基をマスキングと反応させた後で更にポリヒドロキシ化合物と、発泡剤、触媒その他フォーム化助剤の存在の下で反応させることにより、マスキングされたイソシアネート基含有ポリウレタンフォームを生成させ、次にこのフォームを所望形状に保持して、そのマスキングされたイソシアネート基が熱解離する温度またはそれ以上の温度で物理的に伸縮、屈曲加工すると同時に熱解離によつて遊離したイソシアネート基を環化反応させ固定することを特徴とするポリウレタンフォーム成型品の製法。

発明の詳細な説明

本発明はポリウレタンフォーム成型品の改良製法に関する。

本発明は更に詳しくは軟質、半硬質または硬質ポリウレタンフォームの成型品を製造するに当り、使用するポリイソシアネートの 1 部分をマスキングしたイソシアネートをポリオールと、発

溶剤、安定剤、触媒等の存在の下で、該マスクしたポリイソシアネートの解離温度以下にて反応発熱させてポリウレタンフォームを生成させ、次にこのフォーム中のマスクされたイソシアネート基が解離する温度以上に加熱の下で任意形状の例えば成型機内で伸縮、屈曲等の物理的に変形を施すことにより、同時に遊離したイソシアネートの架橋反応を起こさせて、フォームを所望形状に固化させることにより成る、ポリウレタンフォームの成型品の製法に関するものである。

従来一旦製造したポリウレタンフォーム（以下ウレタンフォームと称える）を再加工して成型品を製造する方法としては、ウレタンフォーム・ブロックから裁断したシートを加熱下で圧縮成型することによって薄くて高密度の成型品となすか、或はウェルダ加工法として知られる方法、すなわちウレタンフォームが元来若干熱可塑性であるのを利用して単独またはビュルゼーを併用して、これをその融解温度近くまで

特開 昭50-2060 (2)

例えば高周波によつて加熱して加圧接着させる成型方法が行われた。しかしウレタンフォームは熱可塑性であるよりもむしろ熱硬化性の方が勝っているため、前記の方法によつて充分な接着、加工その他の操作を完成させるのには高い加圧および長時間を必要とする欠点がある。よつてこれを短時間内に行いようとしてウレタンフォームの軟化点を低下させることや、ウレタンフォームにポリ塩化ビニルのような熱可塑性樹脂を混合することなどが提唱されたが、これらはいずれもウレタンフォーム固有の特性を保持する成型品を生産することができないし、またそのために熱可塑性が増大するから、成型後に離脱するまでに充分な冷却時間をかけない限り成型品の型くずれを防ぐことができないので生産効率の向上が望めない。いずれにしてもこれら公知の技術では一旦完成したウレタンフォームが再加工の段階で不当に高い温度で長時間高圧の下で圧縮される単なる物理的処理による加工成型法であり、その固定は薄いフォームシー

トのセルのリブとリブとの表面の部分的融着であるため圧縮率の低い低密度のプレスフォームを製造することは困難である。例えばこの公知方法では見掛け比重が0.025のウレタンフォームから0.3以下の見掛け比重を有する泡みを生じない固化した加工成型品を作ることは極めて困難である。

ウレタンフォームの製造工程で発泡直後に、それが未だ完全にキュアーせずに多量の残存イソシアネート基を有する時点で圧縮成型する方法を採用すれば、先に述べたようなキュアーの完了したウレタンフォーム・ブロックから裁断したシートを加熱成型する場合よりも、残存イソシアネート基の架橋反応が同時に行われるために、型くずれしない加工成型品が得られる。しかしこの場合発泡後の経過時間が進むにつれ残存イソシアネートの量が減少するので、一定の加工成型品を得るためには発泡時点と再加工成型時点との間に厳密な制約が保たれなければならない欠点がある。殊にこの方法では厚いウ

レタンフォームのシートをそのまま加工するのに困難がある。その理由は、厚い不完全キュアーの発泡体では経時中に層の内部が外部よりも密度が高いためにキュアーが迅速に進み、そのため圧縮加工後に内部の密度と外部の密度とに差異を生じて均質な特性を有する加工成型品を得ることができないからである。

本発明方法によるときは、上述のような欠点を全く解消することができる。

更に本発明が従来の方法と大きく異なる点は上述のように従来の方法ではフォームのシート相互間に物理的圧縮すなわち収縮状態の下でセルとセルとの単なる物理的圧縮が選ぜられるだけであるのに対し、本発明ではこのような圧縮下でセルのリブとリブとの単なる物理的圧縮のほか加熱処理によつて生じた遊離 N_2O による化学的架橋反応も伴うので、より充分な成型加工が可能であるのみならず本発明では従来の圧縮接着方法では全く不可能であつた伸長下での圧縮加工が可能となつたことであることである。

かくて本発明によるときはフォームシートを例えば円形に等曲させた状態で熱加工することにより、その円形の外周部ではフォームのセルが伸張された状態で、また内側では圧迫収縮された状態で密着、成膜された加工品を得ることが始めて可能となつた。

本発明では最初に述べたように、原料として使用する有機ポリイソシアネートの一部分（１～４０％）をマスクしたものを使用するものである。その為一旦生成したウレタンフォームは経時中にその残存するマスクされたイソシアネート基は安定であり、これを任意時期において再成型加工する場合に適当な温度に加熱すればそのマスクされたイソシアネート基が解離して遊離のイソシアネート基となり、これが直ちに架橋反応を起すので、加圧、成型品の固化が一そう強固に達成される。

従つて、これを未だ完全に冷却しない内に離型しても、成型品が元の形に戻るかそれが無いので作業能率がいちじるしく向上する。要する

充分なキャブおよび固化を完了させることができる。

本発明方法の利点の一つはこれを加熱後層着法（ヒート・ラミネーション法）によつて布片との積層体を製造することにある。すなわちこの場合熱解離によつて遊離したウレタンフォーム中のイソシアネート基が、布片と物理的に接着すること以外に、化学的反應を行うからその積層体の接着が一そう強固に行われるのである。

本発明方法では原料有機ポリイソシアネートの全イソシアネート基の約１～４０％好ましくは３～２０％を熱解離可能なマスク剤にてマスクしたものを使用する。このために適当なマスク剤の例示としてはフェノール類、マロン酸エステル、アセト酢酸エステル、エーカプロラクタム、第三ブチルアルコール、アセチルアセトン等が掲げられ、とりわけフェノール類およびエーカプロラクタムが好ましい。

本発明のマスクしたポリイソシアネートの製

特開 昭50-2060(3)

に本発明方法では伸縮、加圧等による物理的成型と、化学的反應との併用によつて安定した物性で寸法的にも安定な固化したウレタンフォームの成型品が得られるのである。かくて本発明方法によるときはウレタンフォームの比較的厚い層のシートを加工することが可能であることは特にその利点として注目するに値する。しかも本発明方法では成型の際の加圧が従来の方法よりも低くても比較的高密度の成型品が得られる利点がある。本発明方法は従来注入モールド法によつて製造された駆動用のクラツシュ・バンドや断熱用のパイプカバーのような厚い成型品を、上述のように予め別途に製造したウレタンフォームを使用して、その場で注入モールド法によらずに適宜製造することができる。その生産費用は注入モールド法によるよりも、いちじるしく低廉である。因にこのモールド法にありては発泡したウレタン樹脂がキュアするのに１０～２０分間を必要としたのに対し、本発明方法によるときは１０秒ないし３０秒で

造法としては直接に原料有機ポリイソシアネートの一部分を予めマスクするかまたは有機ポリイソシアネートをそのままポリオールと反応させて末端ヒドロ基を有するプレポリマーを一旦製造し、その末端ヒドロ基の全部または一部分をマスク剤との反応によつてマスクしたものをウレタンフォーム製造原料として使用することである。この場合末端ヒドロ基の全部をマスクした場合には、^{これと}未マスクの原料有機ポリイソシアネートと併用することが必要である。

イソシアネート基をマスクするには原料ポリイソシアネートに対し１／２ 当量ないし１当量のマスク剤を作用させる。この場合機械的攪拌を容易にするために溶剤を使用する。この場合では反応完成後に減圧によつて溶剤を除去する。また溶剤の代りに遊離の遊離ポリイソシアネートを使用してもよい。この場合未反応の過剰ポリイソシアネートは除去する必要はない。

上述のマスクされた原料からウレタンフォームを製造する場合に使用する水、ポリオール、

第一級、第二級ジアミン等はその活性水素の1当量当りイソシアネート基がマスクされた状態では0.7~1.2当量好ましくは0.85~1.1当量、また加熱によつてマスクが解除された状態では0.9~1.4当量、好ましくは0.95~1.20当量が適当である。

ポリオールとしてのポリヒドロキシ化合物には慣用のポリエーテル、ポリオールまたはポリエステルポリホールのいずれも使用できる。これらは所望のウレタンフォームが軟質または半硬質または硬質の連続または独立の細胞フォームであるか否かによつて当業者に周知の方法によつて適宜選択使用する。これらは平均分子量が200~20000のものである。

これら原料のポリヒドロキシ化合物その他の活性水素含有化合物と反応させる有機ポリイソシアネートとしては慣用の2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、p-キシリレンジイソシアネ

特開 昭50-2060(4)

ート、m-キシリレンジイソシアネートおよびこれらp-およびm-キシリレンジイソシアネートの混合物および1,5-ナフタレンジイソシアネートなどが挙げられ、また特に2,4-トリレンジイソシアネートとその異性体である2,6-トリレンジイソシアネートとの重量割合が80:20(T-80)或は65:35(T-65)の混合物、或はこれらジイソシアネートと粗製のMDIとの混合物等の当該技術に適用されるポリイソシアネートはいずれも使用でき、その他イソシアネート環を有する重合イソシアネートも使用できる。

また使用しうる触媒としては慣用の第三級アミン例えばトリエチレンジアミン、N-エチルモルホリン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、トリエチルアミンなど、或はジブチルサザシタレート、ジブチルサザアセテート、第一サザオクタート、などの有機サザ化合物などがある。これらの第三級アミンとサザ化合物とは混合して使用することも

できる。使用する発泡剤としては遊離イソシアネート基と反応して炭酸ガスを発生する例えば水、ほう酸などの反応性基の発泡剤、或は発熱反応によつて自己分解して H_2 、或は CO_2 等のガスを発生するもの或は反応時に容易に気化する例えばトリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、メチレンクロライド、n-ペンタン等が挙げられるが、工業的には水またはトリクロロモノフルオロメタンが好ましい。

また生成した細胞(セル)の安定剤として公知のポリジメチルシロキサン或はポリオキシアルキレンプロップ共重合体などのシリコーン系化合物を使用することができ、その代表的なものは米国特許第2834740号明細書に記載されている。本発明のウレタンフォームには必要に応じて有機または無機の充填剤を添加することができ、その例示として、木粉、ペルパカおよびポリ塩化ビニルまたはカーボワックス等のような天然および合成樹脂、硫酸バリウム、炭酸カルシ

ウム、水酸化アルミニウム、クレー、ガラスチップなどがある。

本発明で成型に使用するマスクされたウレタンフォームはその内部または外面に補強材として布片、金属板、金属または木綿または合成樹脂例えばナイロン等の線または網を施すこともできる。またそのフォームの表面を所望により模様や色彩の施された金属箔、紙、合成樹脂のフィルム、ガラス布、フェルト、合成または天然皮革で圧着被覆することもできる。これらはその材料がマスクされたウレタンフォームの解除によつて生じた遊離イソシアネート基と反応性である場合に特に強固に接着される。このようにして本発明による加工成型物は広範な応用範囲を有する極めて有用なものである。

次に実施例によつて本発明を更に具体的に説明するが本発明はこれらの実施例のみに限定するものではない。

実施例1

MDI(T-80)として知られる市販の

2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートとの80:20比混合物7.83gを50℃に加熱し、これに攪拌の下でフェノール14.1、2gを加えて溶解させ、 N,N,N',N' -テトラメチルプロピレンジアミン0.07gを触媒として添加し、50~65℃にて3時間反応させて全トリレンジイソシアネートのイソシアネート基の1/5がフェノールにてマスクされた変性トリレンジイソシアネートを得た。これをTDI-Aとする。

同様にしてTDI(7-80)8.70gをフェノール8.4gと反応させて全イソシアネート基の1/5がフェノールにてマスクされた変性トリレンジイソシアネートを得た。これをTDI-Bとする。

別々にマスクを施さない原料TDI(7-80)を対照として用いた。これをTDI-Cとする。

これらの試料A、B、Cをそれぞれ次の第1表に示す4種の配合組成物1、1'、2および3によつて発泡の下で反応させて4種のマスクされ

たイソシアネート基含有ウレタンフォームを精造によつて製造し、80℃にて20分間キュアさせた。

第 1 表

配合組成物 配合原料	1	1'	2	3
GEP-3000 [※]	100	100	100	100
TDI-A	52.5	58	-	-
TDI-B	-	-	82.7	-
TDI-C	-	-	-	45.7
水	3.8	2.8	3.8	3.8
第一オクタート	0.45	0.2	0.25	0.2
トリレンジアミン	0.20	0.27	0.28	0.23
触媒 ^{※※}	0.2	0.2	0.2	0.2
シリコン油	1.0	1.0	1.0	1.0
800/0.5	92.75	92.8	92.6	105
800/0.5(解凍後の理論値)	1.05	1.15	1.10	1.05

〔註〕

※ グリセリンにエチレンオキサイドとプロピレンオキサイド(CH₂CH₂OX)を付加して得た0.5個5.8として第1級0.5個2.1gのポリエーテルであつて分子量は3000である。

※※ N,N,N',N' -テトラメチルヘキサメレンジアミン。

以上のようにして得たウレタンフォーム4種の試料(厚さ2mm)を4時間常圧の徒200℃に加熱した試料2枚の間に挟んで1.2g/cm²の加圧の下で加熱プレスした。得られた試料の物性を第2表に掲げる。

第 2 表

配合組成物	製品の厚さ(mm)		25秒間プレスした製品	
	10秒間プレス	25秒間プレス	引張り強さ(MPa)	伸び(%)
1	1.35	1.65	16.1	140
1'	1.40	1.20	25.0	172
2	1.95	1.95	21.7	188
3	2.75	2.45	9.8	175

第2表の数値から明らかにより本発明方法によるフォーム試料1、1'および2は対照試料よりも成型時間がいちじるしく短縮されて強度が大である。

実施例2

トリレンジイソシアネート(7-80)52.5gを、グリセリンにプロピレンオキサイドを付加して得た分子量が3000のポリエーテル38.9gと5.5℃の温度で4時間15分攪拌反応させて末端500番を有するプレポリマーを製造し、これにフェノール8.4gを加え、更に N,N,N',N' -テトラメチルプロピレンジアミン0.02gを加えて70~75℃で3時間半反応させて、マスクされたイソシアネート基含有プレポリマーを生成させ、その86.3gを実施例1の配合組成物2で使したTDI-B42.2g、水3.8g、第一オクタート0.18g、触媒0.2g、シリコン油

ルネリン 0.8g およびシリコン油 1.0g と撈拌油和し離型紙上に塗布し厚さが 4mm のマスクされたイソシアネート含有ウレタンフォームシートを得た。このフォームを 1 日放置の後厚さ 1.5mm のパイプカバー用金型にて 200℃ で 1 分間軽くプレスしたところ良好なパイプカバー成型品が得られた。

実施例 3

実施例 2 で中間的に得たフォームシートを厚さ 1.5mm のシートに裁断し、その 2 枚のシートの間に紙目の紙を挟み、5mm のクエルダー機にて 3 秒間クエルダー加工を施した後、更に 180℃ の炉の中で 30 秒間加熱反応させたところ布片が強力に接着された補強フォームシートが得られた。

実施例 4

トリレンジイソシアネート 8 モルとトリメチロールプロパン 1 モルとの反応生成物にフェノールをアダクトさせたものと考えられる商品名 A 2 ステージブル (日本ポリウレタン工業株式会社

得関 4350-2060 (6)

社製品) 48.8g をトリレンジイソシアネート (7-80) 87.6g に撈解して得たマスキイソシアネート 134.2g を、トリメチロールプロパンとプロピレンオキサイドとの付加生成物である分子量が 4800 のポリエーテル 200g、シリコン油 1.4g、ユーエテルモルガリン 0.9g、トリレンジアミン 0.22g、第一オクタート 0.18g、トリクロロモノフルオロメタン 8g、水 8g と共に撈拌し厚さが 2.5mm のウレタンフォームのシートを得た。これを直径 8mm の鉄パイプに巻を付けて 180-200℃ に加熱したところフォームスキンでカバーされた鉄パイプが得られた。

実施例 5

粗製の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 888.5g にフェノール 70g を加え、この混合物に触媒として B, H, H', H'-アトラメチルプロピレンジアミン 0.05g を加えて、80℃ にて 3 時間反応させた。得られたマスキイソシアネート 88.8g、ビスフェノール A にプロピ

レンオキサイドを付加して得た分子量 880 のポリエーテル 88g、グリセリンにプロピレンオキサイドを付加して得た分子量 480 のポリエーテル 88g、モノフルオロトリクロロメタン 88g、B, H, H', H'-アトラメチルプロピレンジアミン 0.8g およびシリコン油 1g の混合物を撈拌反応させて厚さ 5mm のウレタンフォームを作った。このフォームを厚さ 1mm に裁断して、直径 15mm の円に彎曲し、針金にて固定した後 180℃ で 3 分間キュアしたところ彎曲したままの形で固定された硬質ウレタンフォームが得られた。

出願人 日本興業株式会社

代理人 弁理士 高木 六 郎

代理人 弁理士 高木 文 雄

5. 代理人

住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 18 番 6 号
東宝ビル

氏 名 弁理士 (4228) 高木 六 郎
(ほか 1 名)

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 願 書 附 本	1 通
(3) 委 任 状	1 通

7. 特記以外の代理人

住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 18 番 6 号
東宝ビル

氏 名 弁理士 (4365) 高木 文 雄